



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033487

(51)^{2020.01} C08G 59/66; C08L 63/00; C08K 3/36

(13) B

(21) 1-2020-01815

(22) 22/08/2019

(86) PCT/JP2019/032922 22/08/2019

(87) WO2021033327A1 25/02/2021

(30) 2019-151617 21/08/2019 JP

(45) 25/10/2022 415

(43) 26/07/2021 400

(73) NAMICS CORPORATION (JP)

3993, Nigorikawa, Kita-ku, Niigata-shi, Niigata 950-3131 Japan

(72) IWAYA, Kazuki (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẾ PHẨM NHỰA EPOXY, CHẤT GẮN CHỨA CHẾ PHẨM NÀY, SẢN PHẨM HÓA RẮN THU ĐƯỢC BẰNG CÁCH HÓA RẮN CHẾ PHẨM NÀY VÀ LINH KIỆN ĐIỆN TỬ CHỨA SẢN PHẨM HÓA RẮN

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa epoxy hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) thấp gần như không thay đổi ngay cả khi một thời gian dài trôi qua sau khi hóa rắn, chất gắn chứa chế phẩm này, sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm này, và linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn này. Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g thấp gần như không thay đổi ngay cả khi một thời gian dài trôi qua sau khi hóa rắn, và đồng thời, có độ bền cắt vượt trội. Chế phẩm nhựa epoxy này còn có độ nhớt thấp và thích hợp để áp dụng bằng cách sử dụng thiết bị phân phối phun tia và thiết bị tương tự, và, vì thế, rất có ích dưới dạng chất kết dính, chất gắn, chất chắn kín, hoặc chất tương tự dành cho thiết bị bán dẫn hoặc linh kiện điện tử.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa epoxy, chất gắn chứa chế phẩm này, sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm này, và linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, trong quá trình lắp ráp và lắp đặt linh kiện điện tử, như chip bán dẫn, được sử dụng trong thiết bị bán dẫn, chất kết dính, chất gắn và chất tương tự chứa chế phẩm nhựa có thể hóa rắn được, cụ thể là, chế phẩm nhựa epoxy, thường được sử dụng cho các mục đích như duy trì độ tin cậy. Cụ thể là, trong trường hợp thiết bị bán dẫn chứa linh kiện bị hư hỏng trong các điều kiện nhiệt độ cao, cần thiết thực hiện tất cả các quá trình sản xuất trong các điều kiện nhiệt độ thấp. Vì thế, các chất kết dính và các chất gắn được sử dụng trong quá trình sản xuất các thiết bị này cần phải thể hiện khả năng hóa rắn đủ ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp. Đồng thời, cũng yêu cầu rằng chúng có thể hóa rắn được trong một thời gian ngắn từ góc độ chi phí sản xuất.

Chế phẩm nhựa epoxy được sử dụng cho chất kết dính và chất gắn dùng cho các linh kiện điện tử (dưới đây, đôi khi được gọi đơn giản là “chế phẩm có thể hóa rắn được”) thường bao gồm nhựa epoxy và chất hóa rắn. Các nhựa epoxy bao gồm nhiều nhựa epoxy đa chức, nghĩa là, các nhựa epoxy có hai hoặc nhiều nhóm epoxy. Các chất hóa rắn bao gồm các hợp chất có hai hoặc nhiều nhóm chức phản ứng với các nhóm epoxy trong nhựa epoxy. Trong

số các chế phẩm có thể hóa rắn được như vậy, chế phẩm sử dụng chất hóa rắn trên cơ sở thiol làm chất hóa rắn được biết là hóa rắn trong một thời gian ngắn hợp lý ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp như từ 0°C đến -20°C . Các chất hóa rắn trên cơ sở thiol bao gồm các hợp chất có hai hoặc nhiều nhóm thiol, nghĩa là, các hợp chất thiol đa chức. Các tài liệu sáng chế 1 và 2 bộc lộ các ví dụ về các chế phẩm có thể hóa rắn được như vậy.

Chế phẩm nhựa epoxy tạo ra sản phẩm hóa rắn có các tính chất khác nhau phụ thuộc vào thành phần của nó. Về điều này, phụ thuộc vào việc sử dụng dự định của chế phẩm có thể hóa rắn được v.v., trong một số trường hợp có thể không mong muốn có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) cao, kể cả, ví dụ, khi chế phẩm có thể hóa rắn được được sử dụng để ghép nối hai linh kiện, mỗi linh kiện được làm bằng vật liệu khác nhau.

Do nhiệt độ xung quanh bộ phận được tạo ra bằng cách ghép nối hai linh kiện với nhau, mỗi linh kiện được làm bằng vật liệu khác nhau, bằng chất kết dính, các ứng suất nhiệt khác nhau được tạo ra trong mỗi linh kiện trong số các linh kiện này, phụ thuộc vào hệ số giãn nở nhiệt của vật liệu. Các ứng suất nhiệt này không thể được triệt tiêu vì chúng không đồng nhất do sự chênh lệch về hệ số giãn nở nhiệt, dẫn đến sự biến dạng của bộ phận này. Ứng suất gây ra bởi sự biến dạng này tác động đặc biệt đến chỗ mà các linh kiện này được ghép nối với nhau, nghĩa là, sản phẩm hóa rắn của chất kết dính, và trong một số trường hợp điều này dẫn đến sự hình thành của vết nứt hoặc vấn đề tương tự trong sản phẩm hóa rắn. Các vết nứt như vậy bị gây ra dễ dàng hơn đặc biệt là khi sản phẩm hóa rắn giòn và có độ mềm dẻo kém. Do đó, các chất kết dính để ghép nối các linh kiện được làm bằng các vật liệu khác nhau cần phải có độ mềm dẻo (môđun đàn hồi thấp) sau khi được hóa rắn cho phép nó thích ứng

với sự biến dạng của bộ phận này do sự giãn nở nhiệt của các linh kiện. Điều này đòi hỏi T_g của sản phẩm hóa rắn thấp ở mức vừa phải.

Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ các chế phẩm nhựa epoxy hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g thấp.

Tài liệu trích dẫn

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật bản số 06-211969

Tài liệu sáng chế 2: Đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật bản số 06-211970

Tài liệu sáng chế 3: WO 2012/093510

Các vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Tuy nhiên, có một vấn đề với các chế phẩm nhựa epoxy được mô tả trong các tài liệu sáng chế 1 và 2 đã nêu ở trên; các chế phẩm nhựa epoxy này có độ nhớt không đủ thấp để sử dụng trong linh kiện điện tử. Mặt khác, có một vấn đề với chế phẩm nhựa epoxy được mô tả trong tài liệu sáng chế 3; mặc dù chế phẩm nhựa epoxy tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g thấp, nhưng sản phẩm hóa rắn này có độ bền cắt thấp.

Một ví dụ về biện pháp để cải thiện độ bền cơ học của sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa có thể hóa rắn được là bổ sung vào chế phẩm nhựa có thể hóa rắn được chất độn thích hợp như chất độn silic oxit. Việc bổ sung chất độn cũng có lợi trong việc cải thiện trở kháng tuần hoàn nhiệt của sản phẩm hóa rắn. Tuy nhiên, sự tăng độ nhớt của chế phẩm

nhựa có thể hóa rắn được do việc bổ sung chất độn có thể giới hạn các ứng dụng của nó.

Với việc tiểu hình hóa các linh kiện điện tử và các môđun trong những năm gần đây, các chế phẩm nhựa có thể hóa rắn được thường được áp dụng cho các vùng rất nhỏ, và thiết bị phân phối phun tia thường được sử dụng cho mục đích này. Ứng dụng với thiết bị phân phối phun tia đòi hỏi rằng chế phẩm nhựa có thể hóa rắn được có độ nhót tương đối thấp, và để đối phó với các khe hẹp, cần thiết đảm bảo độ lỏng bằng cách làm giảm độ nhót. Tuy nhiên, có các vấn đề với các chế phẩm nhựa có thể hóa rắn được có độ nhót tăng do việc bổ sung chất độn; khó áp dụng chúng với thiết bị phân phối phun tia, và, trong các khe hẹp, mức độ lỏng cần thiết không thể đạt được.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được thực hiện do các vấn đề nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm nhựa epoxy có độ nhót thấp, hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp, và tạo ra, khi hóa rắn, sản phẩm hóa rắn có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) thấp và độ bền cắt vượt trội, và chất gắn chứa chế phẩm này. Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy hoặc chất gắn. Một mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn này.

Giải pháp để giải quyết vấn đề

Trong các trường hợp này, tác giả sáng chế đã thực hiện nghiên cứu chuyên sâu để phát triển chế phẩm có thể hóa rắn được mà hóa rắn trong một khoảng thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn không chỉ có T_g thấp mà còn có độ bền cắt vượt trội. Kết quả là,

ngạc nhiên khi đã phát hiện ra rằng T_g ban đầu của sản phẩm hóa rắn thu được trở nên thấp ở mức vừa phải, nếu chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang chứa nhựa epoxy đơn chức được sử dụng làm thành phần của chế phẩm có thể hóa rắn được ngoài chất hóa rắn trên cơ sở thiol và nhựa epoxy, và số (số lượng) của các nhóm thiol và các nhóm epoxy được chứa trong chúng được điều chỉnh để thỏa mãn các mối quan hệ được xác định trước. Tác giả sáng chế đã phát hiện thêm rằng việc bổ sung chất độn nhất định cho phép sản phẩm hóa rắn tạo ra thể hiện độ bền cắt cải thiện mà không làm tăng quá mức độ nhớt của chế phẩm có thể hóa rắn được. Dựa trên các phát hiện mới nêu trên, sáng chế đã được hoàn thành.

Như vậy, sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các sáng chế sau đây.

1. Chế phẩm nhựa epoxy chứa các thành phần từ (A) đến (E) dưới đây:

(A) ít nhất một chất hóa rắn trên cơ sở thiol chứa hợp chất thiol đa chức có ba hoặc nhiều nhóm thiol;

(B) ít nhất một nhựa epoxy đa chức;

(C) ít nhất một chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang chứa nhựa epoxy đơn chức;

(D) chất xúc tác hóa rắn; và

(E) chất độn silic oxit có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn hoặc bằng $5,0\mu\text{m}$;

trong đó tỷ số ($[\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}]/[\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}]$) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối

với các thành phần (B) và (C) với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10; và

trong đó lượng theo mol của thành phần (C) so với tổng số của lượng theo mol của thành phần (B) và lượng theo mol của thành phần (C) nằm trong khoảng từ 25 đến 70%;

chế phẩm nhựa epoxy có độ nhớt ở 30°C thấp hơn hoặc bằng 2000mPa.s.

2. Chế phẩm nhựa epoxy theo mục 1 nêu trên, trong đó lượng thành phần (E) nằm trong khoảng từ 15 đến 50% khối lượng so với toàn bộ trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy.

3. Chế phẩm nhựa epoxy theo mục 1 hoặc 2 nêu trên, trong đó thành phần (C) bao gồm nhựa epoxy đơn chức thơm.

4. Chất gắn chứa chế phẩm nhựa epoxy theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3 nêu trên.

5. Sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3 nêu trên hoặc chất gắn theo mục 4 nêu trên.

6. Linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn này theo mục 5 nêu trên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Như đã nêu ở trên, chế phẩm nhựa epoxy (chế phẩm có thể hóa rắn được) theo sáng chế bao gồm, làm các thành phần chủ yếu, chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A)), nhựa epoxy đa chức (thành phần (B)), chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C)), chất xúc tác hóa rắn (thành phần

(D)), và chất độn silic oxit (thành phần (E)). Các thành phần từ (A) đến (E) sẽ được mô tả dưới đây.

Theo cách sử dụng thông thường trong lĩnh vực nhựa epoxy, các thuật ngữ chứa thuật ngữ “nhựa” trong các hoàn cảnh bình thường dùng để chỉ polyme (cụ thể là, polyme tổng hợp), có thể được sử dụng ở đây để chỉ thành phần tạo nên chế phẩm nhựa epoxy chưa hóa rắn, ngay cả nếu thành phần này không phải là polyme.

(1) Chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A))

Chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A)) được sử dụng trong sáng chế bao gồm ít nhất một hợp chất thiol đa chức có ba hoặc nhiều nhóm thiol phản ứng với các nhóm epoxy trong nhựa epoxy đa chức (thành phần (B)) và chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C)) được mô tả dưới đây. Thành phần (A) tốt hơn là bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức và/hoặc bốn nhóm chức. Tốt hơn là, đương lượng thiol nằm trong khoảng từ 90 đến 150g/đương lượng, tốt hơn nữa là từ 90 đến 140g/đương lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 90 đến 130g/đương lượng. Cần lưu ý rằng các hợp chất thiol có ba nhóm chức và bốn nhóm chức, tương ứng, dùng để chỉ các hợp chất polythiol có ba và bốn nhóm thiol.

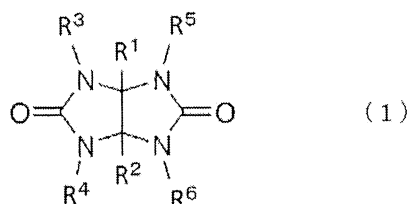
Theo một phương án của sáng chế, từ góc độ cải thiện tính chống ẩm của sản phẩm hóa rắn, tốt hơn là sử dụng thành phần (A) chứa hợp chất thiol đa chức không thủy phân được mà không có cấu trúc có thể thủy phân một phần như liên kết este. Các hợp chất thiol đa chức không thủy phân được không dễ dàng bị thủy phân ngay cả trong các môi trường nhiệt độ cao và độ ẩm cao.

Theo một phương án khác của sáng chế, thành phần (A) bao gồm hợp

chất thiol có liên kết este trong phân tử và hợp chất thiol không có liên kết este trong phân tử. Ngoài ra, từ góc độ làm giảm T_g , tốt hơn là thành phần (A) bao gồm nhựa thiol không có liên kết ure.

Các ví dụ về các hợp chất thiol đa chức có thể thủy phân bao gồm trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat) (TMMP; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), tris[(3-mercaptopropionyloxy)-etyl]-isoxyanurat (TEMPIC; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) (PEMP; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), tetraetylglycol bis(3-mercaptopropionat) (EGMP-4; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionat) (DPMP; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutytrat) (Karenz MT[®] PE1; được sản xuất bởi Showa Denko K.K.), 1,3,5-tris(3-mercaptobutyryloxyetyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (Karenz MT[®] NR1; Showa Denko K.K.) và hợp chất tương tự.

Các hợp chất thiol đa chức không thủy phân được được ưu tiên mà có thể được sử dụng trong sáng chế là các hợp chất được biểu thị bởi công thức (1) dưới đây:



trong đó:

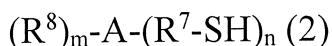
R^1 và R^2 , mỗi nhóm, độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm alkyl hoặc nhóm phenyl có 1 đến 12 nguyên

tử cacbon; và

R^3 , R^4 , R^5 và R^6 , mỗi nhóm, độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nhóm mercaptometyl, nhóm mercaptoetyl và nhóm mercaptopropyl.

Các ví dụ về các hợp chất được biểu thị bởi công thức (1) bao gồm 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)glycoluril (tên thương mại: TS-G, được sản xuất bởi Shikoku Chemicals Corporation), 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)glycoluril (tên thương mại: C3 TS-G, được sản xuất bởi Shikoku Chemicals Corporation), 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)glycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)-3a-metylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)-3a-metylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)-3a-metylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)-3a,6a-dimetylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)-3a,6a-dimetylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)-3a,6a-dimetylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)-3a,6a-diphenylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)-3a,6a-diphenylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)-3a,6a-diphenylglycoluril và hợp chất tương tự. Chúng có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng phối hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Trong số chúng, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)glycoluril và 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)glycoluril là được ưu tiên đặc biệt.

Các hợp chất thiol đa chức không thủy phân được được ưu tiên khác mà có thể được sử dụng trong sáng chế là các hợp chất được biểu thị bởi công thức (2) dưới đây:



trong đó:

A là gốc của rượu polyhydric có $n+m$ nhóm hydroxyl, và bao gồm $n+m$ nguyên tử oxy được tạo dẫn xuất từ nhóm hydroxyl,

mỗi nhóm R^7 , độc lập, là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon,

mỗi nhóm R^8 , độc lập, là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon,

m là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 0,

n là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 3,

R^7 và R^8 , mỗi nhóm, được liên kết với A qua một trong số các nguyên tử oxy.

Hai hoặc nhiều hợp chất được biểu thị bởi công thức (2) có thể được sử dụng phối hợp. Các ví dụ về các hợp chất được biểu thị bởi công thức (2) bao gồm pentaerythritol tripropanthiol (tên thương mại: PEPT, được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), pentaerythritol tetrapropanthiol, và hợp chất tương tự. Trong số chúng, pentaerythritol tripropanthiol là được ưu tiên đặc biệt.

Đối với hợp chất thiol đa chức không thủy phân được, các hợp chất polythiol có ba hoặc nhiều nhóm chức có hai hoặc nhiều liên kết sulfua trong phân tử có thể cũng được sử dụng. Các ví dụ về các hợp chất thiol như vậy bao gồm các hợp chất polythiol béo như 1,2,3-tris(mercaptomethylthio)propan, 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)propan, 1,2,3-tris(3-mercaptopropylthio)propan, 4-mercaptomethyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan, 5,7-dimercaptomethyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptomethyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,8-dimercaptomethyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan,

tetrakis(mercaptomethylthiomethyl)metan, tetrakis(2-
 mercaptoethylthiomethyl)metan, tetrakis(3-mercaptopropylthiomethyl)metan,
 1,1,3,3-tetrakis(mercaptomethylthio)propan, 1,1,2,2-
 tetrakis(mercaptomethylthio)etan, 1,1,5,5-tetrakis(mercaptomethylthio)-3-
 thiapentan, 1,1,6,6-tetrakis(mercaptomethylthio)-3,4-dithiahexan, 2,2-
 bis(mercaptomethylthio)etanthiol, 3-mercaptomethylthio-1,7-dimercapto-2,6-
 dithiaheptan, 3,6-bis(mercaptomethylthio)-1,9-dimercapto-2,5,8-trithianonan, 3-
 mercaptomethylthio-1,6-dimercapto-2,5-dithiahexan, 1,1,9,9-
 tetrakis(mercaptomethylthio)-5-(3,3-bis(mercaptomethylthio)-1-thiapropryl) 3,7-
 dithianonan, tris(2,2-bis(mercaptomethylthio)ethyl)metan, tris(4,4-
 bis(mercaptomethylthio)-2-thiabutyl)metan, tetrakis(2,2-
 bis(mercaptomethylthio)ethyl)metan, tetrakis(4,4-bis(mercaptomethylthio)-2-
 thiabutyl)metan, 3,5,9,11-tetrakis(mercaptomethylthio)-1,13-dimercapto-
 2,6,8,1,2-tetrathiatridecan, 3,5,9,11,15,17-hexakis(mercaptomethylthio)-1,19-
 dimercapto-2,6,8,12,14,18-hexathianonadecan, 9-(2,2-
 bis(mercaptomethylthio)ethyl)-3,5,13,15-tetrakis(mercaptomethylthio)-1,17-
 dimercapto-2,6,8,10,12,16-hexathiaheptadecan, 3,4,8,9-
 tetrakis(mercaptomethylthio)-1,11-dimercapto-2,5,7,10-tetrathiaundecan,
 3,4,8,9,13,14-hexakis(mercaptomethylthio)-1,16-dimercapto-2,5,7,10,12,15-
 hexathiahexadecan, 8-[bis(mercaptomethylthio)methyl]-3,4,12,13-
 tetrakis(mercaptomethylthio)-1,15-dimercapto-2,5,7,9,11,14-
 hexathiapentadecan, 4,6-bis[3,5-bis(mercaptomethylthio)-7-mercapto-2,6-
 dithiaheptylthio]-1,3-dithian, 4-[3,5-bis(mercaptomethylthio)-7-mercapto-2,6-
 dithiaheptylthio]-6-mercaptomethylthio-1,3-dithian, 1,1-bis[4-(6-
 mercaptomethylthio)-1,3-dithianylthio]-1,3-bis(mercaptomethylthio)propan, 1-[4-
 (6-mercaptomethylthio)-1,3-dithianylthio]-3-[2,2-bis(mercaptomethylthio)ethyl]-

7,9-bis(mercaptomethylthio)-2,4,6,10-tetrathiaundecan, 3-[2-(1,3-dithietanyl)]methyl-7,9-bis(mercaptomethylthio)-1,11-dimercapto-2,4,6,10-tetrathiaundecan, 9-[2-(1,3-dithietanyl)]methyl-3,5,13,15-tetrakis(mercaptomethylthio)-1,17-dimercapto-2,6,8,10,12,16-hexathiaheptadecan, 3-[2-(1,3-dithietanyl)]methyl-7,9,13,15-tetrakis(mercaptomethylthio)-1,17-dimercapto-2,4,6,10,12,16-hexathiaheptadecan và hợp chất tương tự; và các hợp chất polythiol có cấu trúc vòng như 4,6-bis[4-(6-mercaptomethylthio)-1,3-dithianylthio]-6-[4-(6-mercaptomethylthio)-1,3-dithianylthio]-1,3-dithian, 4-[3,4,8,9-tetrakis(mercaptomethylthio)-11-mercapto-2,5,7,10-tetrathiaundexyl]-5-mercaptomethylthio-1,3-dithiolan, 4,5-bis[3,4-bis(mercaptomethylthio)-6-mercapto-2,5-dithiahexylthio]-1,3-dithiolan, 4-[3,4-bis(mercaptomethylthio)-6-mercapto-2,5-dithiahexylthio]-5-mercaptomethylthio-1,3-dithiolan, 4-[3-bis(mercaptomethylthio)methyl-5,6-bis(mercaptomethylthio)-8-mercapto-2,4,7-trithiaoctyl]-5-mercaptomethylthio-1,3-dithiolan, 2-{bis[3,4-bis(mercaptomethylthio)-6-mercapto-2,5-dithiahexylthio]methyl}-1,3-dithietan, 2-[3,4-bis(mercaptomethylthio)-6-mercapto-2,5-dithiahexylthio]mercaptomethylthiomethyl-1,3-dithietan, 2-[3,4,8,9-tetrakis(mercaptomethylthio)-11-mercapto-2,5,7,10-tetrathiaundexylthio]mercaptomethylthiomethyl-1,3-dithietan, 2-[3-bis(mercaptomethylthio)methyl-5,6-bis(mercaptomethylthio)-8-mercapto-2,4,7-trithiaoctyl]mercaptomethylthiomethyl-1,3-dithietan, 4-{1-[2-(1,3-dithietanyl)]-3-mercapto-2-thiopropylthio}-5-[1,2-bis(mercaptomethylthio)-4-mercapto-3-thiabutylthio]-1,3-dithiolan và hợp chất tương tự.

(2) Nhựa epoxy (thành phần (B))

Nhựa epoxy (thành phần (B)) được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là nó bao gồm ít nhất một nhựa epoxy đa chức. Vì thế, các nhựa epoxy thông thường được sử dụng thường có thể được sử dụng cho thành phần (B). Như đã nêu ở trên, nhựa epoxy đa chức dùng để chỉ nhựa epoxy có hai hoặc nhiều nhóm epoxy. Theo một số phương án của sáng chế, thành phần (B) bao gồm nhựa epoxy có hai nhóm chức.

Các nhựa epoxy đa chức được phân loại đại khái thành các nhựa epoxy đa chức béo và các nhựa epoxy đa chức thơm.

Các ví dụ về các nhựa epoxy đa chức béo bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

- các nhựa diepoxy như (poly)etylen glycol diglycidyl ete, (poly)propylen glycol diglycidyl ete, butandiol diglycidyl ete, neopentyl glycol diglycidyl ete, 1,6-hexandiol diglycidyl ete, trimetylolpropan diglycidyl ete, polytetrametylen ete glycol diglycidyl ete, glyxerin diglycidyl ete, neopentyl glycol diglycidyl ete, các diglycidyl ete trên cơ sở xyclohexan, và các diglycidyl ete trên cơ sở dixyclopentadien;
- các nhựa triepoxy như trimetylolpropan triglycidyl ete, và glyxerin triglycidyl ete;
- các nhựa epoxy vòng béo như vinyl (3,4-xyclohexen)dioxit, 2-(3,4-epoxyxyclohexyl)-5,1-spiro-(3,4-epoxyxyclohexyl)-m-dioxan;
- các nhựa epoxy trên cơ sở glycidylamin như tetraglycidyl bis(aminometyl)xyclohexan;
- các nhựa epoxy trên cơ sở hydantoin như 1,3-diglycidyl-5-metyl-5-ethylhydantoin; và

- các nhựa epoxy có trục chính silicon như 1,3-bis(3-glyxidoxypropyl)-1,1,3,3-tetrametyldisiloxan.

Trong các ví dụ nêu trên, “diglyxidyl ete trên cơ sở xyclohexan” dùng để chỉ hợp chất có cấu trúc trong đó hai nhóm glyxidyl được liên kết, mỗi nhóm qua liên kết ete, với nhóm hydrocacbon no hóa trị hai có một vòng xyclohexan làm cấu trúc mẹ. “Diglyxidyl ete trên cơ sở dixyclopentadien” dùng để chỉ hợp chất có cấu trúc trong đó hai nhóm glyxidyl được liên kết, mỗi nhóm qua liên kết ete, với nhóm hydrocacbon no hóa trị hai có khung dixyclopentadien làm cấu trúc mẹ. Tốt hơn là, nhựa epoxy đa chức béo có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 90 đến 450g/đương lượng. Đối với diglyxidyl ete trên cơ sở xyclohexan, xyclohexan dimetanol diglyxidyl ete là đặc biệt được ưu tiên.

Theo một số phương án của sáng chế, thành phần (B) bao gồm nhựa epoxy đa chức béo. Nếu nhựa epoxy đa chức béo được sử dụng cho thành phần (B), tốt hơn là thành phần (A) được sử dụng phối hợp bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric. Tốt hơn là, tỷ số ($[\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}]/[\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}]$) của lượng đương lượng nhóm chức epoxy của nhựa epoxy đa chức béo với hợp chất thiol có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric nằm trong khoảng từ 0,40 đến 0,85.

Theo một số phương án của sáng chế, thành phần (A) bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric. Nếu hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric được sử dụng cho thành phần (A), tốt hơn là sử dụng, cho thành phần (B),

diglycidyl ete trên cơ sở xyclohexan hoặc nhựa epoxy có trục chính silicon. Cụ thể là, 1,4-xyclohexandimetanol diglycidyl ete hoặc 1,3-bis(3-glyxidoxypropyl)-1,1,3,3-tetrametyldisiloxan tốt hơn là được sử dụng.

Theo cách khác, theo một số phương án của sáng chế, thành phần (A) bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức mà không có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric (cụ thể là, hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có trục chính polyete, trục chính polysulfua, hoặc trục chính polyeste). Để điều chỉnh T_g đến khoảng mong muốn, tổng lượng của nhựa epoxy đa chức béo và hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức mà không có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric so với chế phẩm nhựa epoxy tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 20% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 55% khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 20% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 50% khối lượng.

Các nhựa epoxy đa chức thơm là các nhựa epoxy đa chức có cấu trúc chứa vòng thơm như vòng benzen. Có nhiều nhựa epoxy thuộc loại này thường được sử dụng thường xuyên, như các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A. Các ví dụ về các nhựa epoxy đa chức thơm bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

- các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A;
- các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A đa chức có mạch nhánh như p-glycidyoxyphenyldimetyl trisbisphenol A diglycidyl ete;
- các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol F;
- các nhựa epoxy trên cơ sở novolac;
- các nhựa epoxy trên cơ sở tetrabromobisphenol A;

- các nhựa epoxy trên cơ sở fluoren;
- các nhựa biphenyl aralkyl epoxy;
- các nhựa diepoxy như 1,4-phenyldimetanol diglycidyl ete;
- các nhựa epoxy trên cơ sở biphenyl như 3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-diglycidylloxybiphenyl;
- các nhựa epoxy trên cơ sở glycidylamin như diglycidylanilin, diglycidyltoluidin, triglycidyl-p-aminophenol, tetraglycidyl-m-xylylendiamin; và
- các nhựa epoxy chứa vòng naphtalen.

Từ góc độ khả năng tương hợp với các hợp chất thiol, được ưu tiên hơn nữa là thành phần (B) bao gồm nhựa epoxy đa chức thơm thay vì nhựa epoxy đa chức béo. Đối với nhựa epoxy đa chức thơm, các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol F, các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A, và các nhựa epoxy trên cơ sở glycidylamin là được ưu tiên, và trong số chúng, các nhựa có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 90 đến 200g/đương lượng là được ưu tiên đặc biệt, và các nhựa có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 110 đến 190g/đương lượng là được ưu tiên nhất.

Nếu nhựa epoxy đa chức thơm được sử dụng cho thành phần (B), thành phần (A), được sử dụng phối hợp, tốt hơn là bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có trục chính polyete, trục chính polysulfua, hoặc trục chính polyeste. Tỷ số ($\frac{\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}}{\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}}$) của lượng đương lượng nhóm chức epoxy của nhựa epoxy đa chức thơm với hợp chất thiol có trục chính polyete, trục chính polysulfua, hoặc trục chính polyeste tốt hơn là

nằm trong khoảng từ 0,30 đến 1,10. Hơn nữa, nếu hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có trực chính polyete, trực chính polysulfua, hoặc trực chính polyeste được sử dụng cho thành phần (A), tốt hơn là sử dụng ít nhất một trong số nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A, nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F và nhựa epoxy chứa vòng naphtalen.

Hơn nữa, để điều chỉnh T_g đến khoảng mong muốn, tổng lượng của các nhựa epoxy thơm (các nhựa epoxy thơm đơn chức và đa chức) và hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric so với chế phẩm nhựa epoxy tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 45% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 80% khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 50% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 80% khối lượng.

(3) Chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C))

Chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C)) được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là nó bao gồm ít nhất một nhựa epoxy có một nhóm chức. Nhựa epoxy đơn chức là nhựa epoxy có một nhóm epoxy, và thường được sử dụng làm chất pha loãng phản ứng để điều chỉnh độ nhớt của chế phẩm nhựa epoxy. Các nhựa epoxy đơn chức được phân loại đại khái thành các nhựa epoxy đơn chức béo và các nhựa epoxy đơn chức thơm. Từ góc độ khả năng bay hơi, tốt hơn là thành phần (C) có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 180 đến 400g/đương lượng. Theo sáng chế, tốt hơn là thành phần (C) bao gồm nhựa epoxy đơn chức thơm từ các góc độ độ nhớt và khả năng bay hơi thấp. Hơn nữa, tốt hơn là thành phần (C) về cơ bản là nhựa epoxy đơn chức thơm.

Các ví dụ về các nhựa epoxy đơn chức thơm mà có thể được chứa

trong thành phần (C) bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, phenyl glycidyl ete, cresyl glycidyl ete, p-s-butylphenyl glycidyl ete, styren oxit, p-tert-butylphenyl glycidyl ete, o-phenylphenol glycidyl ete, p-phenylphenol glycidyl ete, N-glycidyl phtalimit, và nhựa tương tự. Trong số chúng, p-tert-butylphenyl glycidyl ete và phenyl glycidyl ete là được ưu tiên, và p-tert-butylphenyl glycidyl ete là đặc biệt được ưu tiên. Các ví dụ về các nhựa epoxy đơn chức béo bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, n-butyl glycidyl ete, 2-ethylhexyl glycidyl ete, α -pinen oxit, allyl glycidyl ete, 1-vinyl-3,4-epoxyxyclohexan, 1,2-epoxy-4-(2-methyloxiranyl)-1-methylxyclohexan, 1,3-bis(3-glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetrametyldisiloxan, glycidyl este của axit neodecanoic và nhựa tương tự.

(4) Chất xúc tác hóa rắn (thành phần (D))

Chất xúc tác hóa rắn (thành phần (D)) được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là nó dùng như là chất xúc tác hóa rắn đối với nhựa epoxy (thành phần (B) ở trên), và các chất đã biết trong lĩnh vực này có thể được sử dụng. Tốt hơn, nếu thành phần (D) là chất xúc tác hóa rắn ẩn. Chất xúc tác hóa rắn ẩn là hợp chất không hoạt động ở nhiệt độ trong phòng và được hoạt hóa khi gia nhiệt để có chức năng là chất xúc tác hóa rắn, và các ví dụ bao gồm các hợp chất imidazol là chất rắn ở nhiệt độ trong phòng; các chất xúc tác hóa rắn ẩn trên cơ sở sản phẩm cộng amin loại phân tán rắn như sản phẩm phản ứng của hợp chất amin và hợp chất epoxy (hệ sản phẩm cộng amin-epoxy); sản phẩm phản ứng của hợp chất amin và hợp chất isocyanat hoặc hợp chất ure (hệ sản phẩm cộng ure); và chất tương tự. Việc sử dụng thành phần (D) ở trên cho phép chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế được hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp.

Các ví dụ thông thường về các sản phẩm xúc tác hóa rắn ẩn hiện có sẵn trên thị trường bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các sản phẩm trên cơ sở sản phẩm cộng amin-epoxy (các sản phẩm cộng amin) như Ajicure PN-23 (tên thương mại; Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), Ajicure PN-40 (tên thương mại; Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), Ajicure PN-50 (tên thương mại; Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), Hardner X-3661S (tên thương mại; A.C.R. (K.K.)), Hardner X-3670S (tên thương mại; A.C.R (K.K.)), Novacure HX-3742 (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HX-3721 (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA9322HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA3922HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA3932HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA5945HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA9382HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), và Fujicure FXR1121 (tên thương mại; T & K TOKA Co., Ltd.) và sản phẩm tương tự; và các sản phẩm cộng ure như Fujicure FXE-1000 (tên thương mại; T & K TOKA Co., Ltd.), Fujicure FXR-1030 (tên thương mại; T & K TOKA Co., Ltd.) và sản phẩm tương tự. Thành phần (D) có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng phối hợp của hai hoặc nhiều loại. Đối với thành phần (D), chất xúc tác hóa rắn ẩn trên cơ sở sản phẩm cộng amin loại phân tán rắn là được ưu tiên từ các góc độ thời gian bảo quản trong bình và khả năng hóa rắn.

Thành phần (D) có thể được cung cấp ở dạng thể phân tán được phân tán trong nhựa epoxy đa chức. Cần lưu ý rằng, nếu thành phần (D) được sử dụng ở dạng như vậy, lượng nhựa epoxy đa chức trong đó nó được phân tán cũng được bao gồm trong lượng thành phần (B) ở trên có mặt trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế.

Trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, cần thiết là số lượng (lượng) của các nhóm thiol của thành phần (A) ở trên và số lượng (lượng) của các nhóm epoxy của các thành phần (B) và (C) ở trên thỏa mãn mỗi quan hệ được xác định trước, và đồng thời, lượng theo mol của thành phần (B) ở trên và lượng theo mol của thành phần (C) ở trên thỏa mãn mỗi quan hệ được xác định trước. Cụ thể là,

- (i) Tỷ số ($\frac{\text{[lượng đương lượng nhóm chức epoxy]}}{\text{[lượng đương lượng nhóm chức thiol]}}$) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) ở trên với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) ở trên là lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10; và
- (ii) Lượng theo mol của thành phần (C) ở trên so với tổng số của lượng theo mol của thành phần (B) ở trên và lượng theo mol của thành phần (C) nằm trong khoảng từ 25 đến 70%.

Lượng đương lượng nhóm chức thiol dùng để chỉ tổng số lượng của các nhóm thiol trong hợp chất thiol được chứa trong thành phần hoặc chế phẩm quan tâm, và là thương số của khối lượng (g) của hợp chất thiol được chứa trong thành phần hoặc chế phẩm quan tâm chia cho đương lượng thiol của hợp chất thiol (nếu nhiều hợp chất thiol có mặt, thì là tổng của thương số như vậy đối với mỗi hợp chất thiol). Đương lượng thiol có thể được xác định bằng cách chuẩn độ iot. Phương pháp này được biết đến rộng rãi và được bộc lộ, ví dụ, trong đoạn 0079 của đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật bản số 2012-153794. Nếu đương lượng thiol không thể được xác định bằng cách sử dụng phương pháp này, nó có thể được tính dưới dạng thương số của trọng lượng phân tử của hợp chất thiol đang được nghiên cứu chia cho số lượng của các nhóm thiol trong một phân tử của hợp chất thiol.

Lượng đương lượng nhóm chức epoxy dùng để chỉ tổng số lượng của các nhóm epoxy trong nhựa epoxy (các thành phần (B) và (C) ở trên) được chứa trong các thành phần hoặc chế phẩm, và là thương số của khối lượng (g) của nhựa epoxy được chứa trong các thành phần hoặc chế phẩm quan tâm chia cho đương lượng epoxy của nhựa epoxy (nếu nhiều nhựa epoxy có mặt, thì là tổng của thương số như vậy đối với mỗi nhựa epoxy). Đương lượng epoxy có thể được xác định bằng phương pháp được mô tả trong JIS K7236. Nếu đương lượng epoxy không thể được xác định bằng cách sử dụng phương pháp này, nó có thể được tính dưới dạng thương số của trọng lượng phân tử của nhựa epoxy đang được nghiên cứu chia cho số lượng của các nhóm epoxy trong một phân tử của nhựa epoxy.

Các chế phẩm nhựa epoxy trong đó có quá nhiều chất hóa rắn trên cơ sở thiol so với nhựa epoxy tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g ban đầu (nghĩa là, T_g ngay sau khi hóa rắn) thấp, như là trường hợp với các chế phẩm có thể hóa rắn được của tài liệu sáng chế 3. Tuy nhiên, như ở trên, nếu có quá nhiều chất hóa rắn trên cơ sở thiol so với nhựa epoxy, có nhiều nhóm thiol không phải ứng với các nhóm epoxy và còn lại không phản ứng trong sản phẩm hóa rắn. Điều này khiến cho các sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi các chế phẩm nhựa epoxy được mô tả trong tài liệu sáng chế 3 có T_g ban đầu quá thấp và có độ bền cắt thấp. Theo sáng chế, tỷ số ($[\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}]/[\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}]$) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) ở trên với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) ở trên được điều chỉnh đến lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10, dẫn đến mật độ liên kết ngang thích hợp, do đó cho phép sản phẩm hóa rắn có T_g ban đầu cao hơn hoặc bằng 30°C và thấp hơn hoặc bằng 65°C. Điều này cho phép độ bền cắt được tăng lên. Tác giả sáng

chế và những người khác đã bộc lộ, trong tài liệu sáng chế 3, các chế phẩm có thể hóa rắn được tạo ra các sản phẩm hóa rắn không bị thay đổi nhiều về T_g khi thử nghiệm chịu nhiệt, nhưng tác giả sáng chế sau đó đã phát hiện ra rằng, trong thử nghiệm độ tin cậy chống ẩm (cụ thể là, trong môi trường 85°C và 85% trong 100 giờ) đối với các chế phẩm có thể hóa rắn được như vậy, sự liên kết ngang thêm nữa có thể xảy ra sau thử nghiệm giữa các nhóm thiol có mặt quá nhiều. Tiến triển của quá trình liên kết ngang này êm dịu hơn trong các trường hợp trong đó có quá nhiều nhựa epoxy so với chất hóa rắn trên cơ sở thiol, nhưng vẫn dẫn đến sự gia tăng T_g . Vì thế, theo sáng chế, tỷ số ([lượng đương lượng nhóm chức epoxy]/[lượng đương lượng nhóm chức thiol]) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) ở trên với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) ở trên là lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,75 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,80 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05. Trong chế phẩm có thể hóa rắn được theo sáng chế, do thành phần (C) ở trên bao gồm nhóm epoxy có tác dụng làm giảm các nhóm thiol không phản ứng, phản ứng xảy ra giữa chúng khiến cho hầu hết các nhóm thiol không phản ứng được loại trừ. Nhựa epoxy đa chức được chứa trong thành phần (B) ở trên có chức năng kết nối hai phân tử của hợp chất thiol đa chức được chứa trong thành phần (A) ở trên, do đó kéo dài các mạch polyme hoặc tạo ra các liên kết ngang giữa các mạch polyme. Do nhựa epoxy đơn chức được chứa trong thành phần (C) ở trên không có chức năng như vậy, tuy nhiên, phản ứng giữa thành phần (A) và thành phần (C) ở trên có khả năng ức chế sự hình thành của các liên kết ngang mới làm tăng T_g của sản phẩm hóa rắn. Vì thế, sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi chế phẩm có thể hóa rắn được theo sáng chế chỉ có một lượng nhỏ các nhóm chức có thể tạo ra các liên kết

ngang mới, với kết quả là, ngay cả khi một thời gian dài trôi qua sau khi hóa rắn, quan sát thấy T_g tăng ít đi kèm với sự hình thành của các liên kết ngang mới.

Sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có độ bền cắt vượt trội, cụ thể là trên mặt bám được chọn từ các polyme tinh thể lỏng (liquid crystal polyme, LCP), polycacbonat (polycarbonate, PC), polybutylen terephthalat (polybutylene terephthalate, PBT), thép không gỉ (SUS), nhôm oxit, niken (bao gồm niken được mạ trên một bề mặt), và thủy tinh. Chúng có thể được xử lý trước để xử lý bề mặt, ví dụ, bằng cách sử dụng plasma. Như được sử dụng ở đây, “độ bền cắt” thông thường dùng để chỉ độ bền cắt quan sát được khi mặt bám được làm bằng các vật liệu này.

Nếu tỷ số ($[\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}]/[\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}]$) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) ở trên với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) ở trên là lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10 (nghĩa là, mỗi quan hệ (i) ở trên được thỏa mãn), một tỷ lệ nhất định hoặc nhiều hơn của các nhóm epoxy và các nhóm thiol trong chế phẩm tham gia vào phản ứng giữa nhóm epoxy và nhóm thiol, do đó dẫn đến sản phẩm hóa rắn thu được có các đặc tính thích hợp. Nếu tỷ lệ nêu trên nhỏ hơn 0,70, có nghĩa là có quá nhiều nhóm thiol so với nhóm epoxy, khiến cho nhiều nhóm thiol còn lại không phản ứng trong sản phẩm hóa rắn, và do đó không ngăn chặn hiệu quả sự gia tăng T_g của sản phẩm hóa rắn phát sinh do phản ứng giữa các nhóm thiol như vậy. Mặt khác, nếu tỷ lệ nêu trên lớn hơn 1,10, có nghĩa là có quá nhiều nhóm epoxy so với các nhóm thiol, dẫn đến tiến triển của phản ứng giữa các nhóm epoxy dư thừa (polyme đồng nhất hóa), ngoài phản ứng giữa các nhóm

epoxy và các nhóm thiol. Việc này dẫn đến sự hình thành, thông qua cả hai phản ứng này, các liên kết ngang liên phân tử trong sản phẩm hóa rắn tạo ra, dẫn đến mật độ liên kết ngang cao quá mức và T_g gia tăng. Theo cách khác, bước hóa rắn ở các nhiệt độ thấp, ví dụ ở 80°C trong một giờ, trở nên khó khăn.

Mối quan hệ (ii) ở trên có nghĩa là từ 25 đến 70% của toàn bộ các phân tử nhựa epoxy được chứa trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế là các phân tử của nhựa epoxy có một nhóm chức (thành phần (C)), mà các điểm liên kết ngang của thành phần (A), bao gồm hợp chất thiol có ba hoặc nhiều nhóm thiol, bị giảm xuống nhờ phản ứng với nhựa epoxy đơn chức, và nếu, ví dụ, hợp chất thiol có bốn nhóm thiol được sử dụng, nó đang được sử dụng như thể nó là hợp chất thiol có hai nhóm chức hoặc hợp chất thiol có ba nhóm chức. Nếu lượng tương đối ở trên vượt quá 70%, lượng nhựa epoxy đa chức, dùng làm thành phần liên kết ngang, là quá nhỏ, với kết quả là sản phẩm hóa rắn tạo ra có thể thể hiện các đặc tính được thấy ở nhựa nhiệt dẻo như nóng chảy ở các nhiệt độ cao. Mặt khác, nếu lượng tương đối đã nêu ở trên nhỏ hơn 25%, có quá nhiều nhựa epoxy đa chức, dùng làm thành phần liên kết ngang, và liên kết ngang liên phân tử có thể vì thế được tạo ra quá nhiều trong sản phẩm hóa rắn tạo ra do phản ứng của thành phần (A) với thành phần (B), dẫn đến mật độ liên kết ngang quá cao và khiến cho T_g của sản phẩm hóa rắn bị tăng quá mức.

Tốt hơn là, lượng theo mol của thành phần (C) so với tổng số của lượng theo mol của thành phần (B) và lượng theo mol của thành phần (C) nằm trong khoảng từ 30 đến 70%, tốt hơn nữa là từ 33 đến 70%.

Việc thỏa mãn các mối quan hệ (i) và (ii) ở trên dẫn đến việc giảm lượng các nhóm thiol không phản ứng còn lại trong sản phẩm hóa rắn là kết quả của phản ứng các nhóm thiol trong thành phần (A) không phải ứng với

thành phần (B) trải qua với thành phần (C), do đó cho phép thu được sản phẩm hóa rắn có các đặc tính thích hợp.

Theo sáng chế, thành phần (C), cần thiết có mặt với một lượng nhất định, cho phép chế phẩm nhựa epoxy có độ nhớt thấp. Như đã nêu ở trên, do chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế được dự định để được dùng với thiết bị phân phối phun tia, tốt hơn là độ nhớt của nó ở nhiệt độ đầu vòi phun thấp để chế phẩm nhựa epoxy có thể được phun ra ở tốc độ cao từ lỗ nhỏ có đường kính trong bằng vài trăm micromet. Ngoài ra, tốt hơn nếu chế phẩm nhựa epoxy là chất lỏng sau khi phun. Vì thế, chế phẩm nhựa epoxy có độ nhớt ở 30°C thấp hơn hoặc bằng 2000mPa·s, tốt hơn thấp hơn hoặc bằng 1000mPa·s, và tốt hơn nữa thấp hơn hoặc bằng 800mPa·s. Hơn nữa, từ góc độ khả năng xử lý, độ nhớt tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 100mPa·s. Theo sáng chế, độ nhớt có thể được xác định theo các tiêu chuẩn công nghiệp Nhật bản (Japanese Industrial Standards, JIS) K 6833. Cụ thể là, độ nhớt ở 30°C có thể được xác định từ số liệu đưa ra của nhớt kế loại E ở thời điểm một phút sau khi bắt đầu đo ở tốc độ 1 vòng/phút (round per minute, rpm). Không có các hạn chế cụ thể về thiết bị, rôto, hoặc phạm vi đo được sử dụng.

Được ưu tiên hơn nữa là chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có độ nhớt ở 60°C thấp hơn hoặc bằng 300mPa·s. Tốt hơn là, độ nhớt ở 60°C được đo ở 50rpm hoặc ở tốc độ vòng quay thích hợp, do tốc độ vòng quay quá thấp sẽ gây ra các vấn đề liên quan đến giới hạn phát hiện của nhớt kế loại E trong quá trình đo độ nhớt.

(5) Chất độn silic oxit (thành phần (E))

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế bao gồm chất độn silic oxit (thành phần (E)). Điều này cải thiện trở kháng tuần hoàn nhiệt của sản phẩm

hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy. Lý do việc bổ sung chất độn như chất độn silic oxit cải thiện trở kháng tuần hoàn nhiệt là do nó làm giảm hệ số nở dài của sản phẩm hóa rắn, nghĩa là, nó ngăn chặn sự giãn nở và co ngót của sản phẩm hóa rắn gây ra bởi sự tuần hoàn nhiệt.

Theo sáng chế, chất độn silic oxit có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn hoặc bằng $5,0\mu\text{m}$ được sử dụng. Như được sử dụng ở đây, kích thước hạt trung bình, trừ khi được quy định theo cách khác, dùng để chỉ đường kính trung vị trên cơ sở thể tích (d_{50}) được đo bằng nhiễu xạ kế laze theo ISO 13320:2009. Kích thước hạt trung bình của chất độn silic oxit tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng $4,0\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng $3,0\mu\text{m}$. Nếu kích thước hạt trung bình lớn hơn $5,0\mu\text{m}$, chất độn silic oxit dễ kết tủa. Hơn nữa, dễ dàng dẫn đến sự có mặt của các hạt thô, làm mài mòn vòi phun của thiết bị phân phối phun tia, và, khi phun ra, chế phẩm nhựa, vì thế, dễ dàng bị phân tán ra khỏi vùng mong muốn. Không có các giới hạn cụ thể về giới hạn dưới của kích thước hạt trung bình. Tuy nhiên, do kích thước hạt trung bình nhỏ hơn $0,1\mu\text{m}$ có xu hướng dẫn đến sự gia tăng độ nhớt của chế phẩm nhựa epoxy, tốt hơn là kích thước hạt trung bình lớn hơn hoặc bằng $0,1\mu\text{m}$, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $0,2\mu\text{m}$. Theo một phương án, kích thước hạt trung bình của chất độn silic oxit được sử dụng trong sáng chế lớn hơn hoặc bằng $0,1\mu\text{m}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $5,0\mu\text{m}$, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng $0,2\mu\text{m}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $3,0\mu\text{m}$.

Tốt hơn là, hàm lượng của chất độn silic oxit của chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế nằm trong khoảng từ 15 đến 50% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 20 đến 45% khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 20 đến 40% khối lượng, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy. Nếu hàm lượng của chất

độn silic oxit quá thấp, nó dẫn đến trở kháng tuần hoàn nhiệt không đủ. Nếu hàm lượng này quá cao, dẫn đến kết quả là chế phẩm nhựa epoxy có độ nhớt quá cao, làm cho ứng dụng với thiết bị phân phối phun tia trở nên khó khăn.

Chất độn silic oxit có thể được sử dụng phối hợp với các chất độn khác. Không có các giới hạn cụ thể về các chất độn khác, và các chất độn khác nhau có thể được sử dụng. Các ví dụ cụ thể về các chất độn khác bao gồm chất độn nhôm oxit, chất độn bột talc, chất độn canxi cacbonat, chất độn polytetrafluetylen (PTFE), chất độn silicon, chất độn acrylic, chất độn styren, và chất độn tương tự.

Theo sáng chế, chất độn silic oxit và các chất độn khác có thể được xử lý trước khi xử lý bề mặt.

Chế phẩm có thể hóa rắn được theo sáng chế có thể bao gồm các thành phần tùy ý ngoài các thành phần từ (A) đến (E) đã mô tả ở trên, ví dụ, các thành phần được mô tả dưới đây, nếu muốn.

* Chất làm ổn định

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể, nếu muốn, bao gồm chất làm ổn định. Chất làm ổn định có thể được bổ sung vào chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế để cải thiện độ ổn định bảo quản của nó và để kéo dài thời gian bảo quản trong bình của nó. Các chất làm ổn định khác nhau đã biết trong lĩnh vực này là các chất làm ổn định dành cho các chất kết dính trên cơ sở epoxy một phần có thể được sử dụng, và ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất borat este lỏng, chelat nhôm, và axit hữu cơ là được ưu tiên nhờ hiệu quả cao của chúng trong việc cải thiện độ ổn định bảo quản.

Các ví dụ về các hợp chất borat este lỏng bao gồm 2,2'-oxybis(5,5'-

dimethyl-1,3,2-oxaborinan), trimethyl borat, triethyl borat, tri-n-propyl borat, triisopropyl borat, tri-n-butyl borat, tripentyl borat, trialyl borat, trihexyl borat, trixyclohexyl borat, trioctyl borat, trinonyl borat, tridexyl borat, tridodexyl borat, trihexadexyl borat, trioctadexyl borat, tris(2-ethylhexyloxy)boran, bis(1,4,7,10-tetraoxaundexyl) (1,4,7,10,13-pentaoxatetradexyl) (1,4,7-trioxaundexyl)boran, tribenzyl borat, triphenyl borat, tri-o-tolyl borat, tri-m-tolyl borat, trietanolamin borat và hợp chất tương tự. Hợp chất borat este lỏng là được ưu tiên, do nó ở dạng lỏng ở nhiệt độ trong phòng (25°C) và vì thế cho phép độ nhớt của hỗn hợp chứa nó được giữ ở mức thấp. Các ví dụ về các chelat nhôm mà có thể được sử dụng bao gồm chelat nhôm A (được sản xuất bởi Kawaken Fine Chemical Co., Ltd.). Các ví dụ về các axit hữu cơ mà có thể được sử dụng bao gồm axit barbituric.

Nếu chất làm ổn định được bổ sung, tốt hơn là lượng được bổ sung nằm trong khoảng từ 0,01 đến 30 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,05 đến 25 phần theo khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 20 phần theo khối lượng so với 100 phần theo khối lượng của tổng lượng của các thành phần từ (A) đến (E).

* Chất kết hợp

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể, nếu muốn, bao gồm chất kết hợp. Việc bổ sung chất kết hợp, cụ thể là, chất kết hợp silan là được ưu tiên từ góc độ cải thiện lực kết dính. Là chất kết hợp, các chất kết hợp silan khác nhau có thể được sử dụng như các chất kết hợp trên cơ sở epoxy, trên cơ sở amino, trên cơ sở vinyl, trên cơ sở metacryl, trên cơ sở acrylic, và trên cơ sở mercapto. Các ví dụ cụ thể về các chất kết hợp silan bao gồm 3-glycidoxypropyltrimetoxysilan, 3-aminopropyltrimetoxysilan,

vinyltrimetoxysilan, 3-trietoxysilyl-N-(1,3-dimetyl-butyliden)propylamin, 2-(3,4-epoxyxyclohexyl)etyltrimetoxysilan, p-styryltrimetoxysilan, 3-metacryloxypropylmetyltrimetoxysilan, 3-acryloxypropyltrimetoxysilan, 8-glyxidoxyoctyltrimetoxysilan, 3-ureidopropyltrietoxysilan, 3-mercaptopropyltrimetoxysilan, bis(trietoxysilylpropyl)tetrasulfua, 3-isoxyanatopropyltrietoxysilan và chất kết hợp tương tự. Các chất kết hợp silan này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng phối hợp của hai hoặc nhiều loại.

Trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, tốt hơn là lượng chất kết hợp được bổ sung nằm trong khoảng từ 0,01 đến 50 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 30 phần theo khối lượng, so với 100 phần theo khối lượng của tổng lượng của các thành phần từ (A) đến (E), từ góc độ cải thiện lực kết dính.

* Các chất phụ gia khác

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể, nếu muốn, bao gồm các chất phụ gia khác như muối than, muối titan, chất bẫy ion, chất tạo bằng, chất chống oxy hóa, chất chống tạo bọt, chất sol-gel thuận nghịch, chất điều chỉnh độ nhớt, chất làm chậm ngọn lửa, chất tạo màu, dung môi, và chất tương tự miễn là chúng không đi trệch khỏi tinh thần của sáng chế. Loại và lượng của mỗi chất phụ gia phù hợp với thực hành thông thường trong lĩnh vực này.

Không có các giới hạn cụ thể về các phương pháp sản xuất chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế. Ví dụ, chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể thu được bằng cách đưa các thành phần từ (A) đến (E) và, nếu muốn, các chất phụ gia khác vào máy trộn thích hợp theo cách đồng thời hoặc riêng rẽ, tiếp theo bằng cách khuấy và trộn trong lúc, nếu cần, gia nhiệt và làm nóng chảy,

để tạo ra chế phẩm đồng nhất. Không có các giới hạn cụ thể về máy trộn, và máy trộn Raikai (máy nghiền) được trang bị máy khuấy và thiết bị gia nhiệt, máy trộn Henschel, máy cán ba trục, máy nghiền bi, máy nghiền kiểu hành tinh, máy nghiền hạt, hoặc máy tương tự có thể được sử dụng. Các thiết bị này có thể được sử dụng phối hợp, khi thích hợp.

Chế phẩm nhựa epoxy thu được theo cách như vậy là nhiệt rắn, và trong các điều kiện có nhiệt độ 80°C, hóa rắn tốt hơn là trong 5 giờ, và tốt hơn nữa là trong 1 giờ. Nó cũng có thể được hóa rắn ở các nhiệt độ cao trong thời gian rất ngắn, như vài giây ở nhiệt độ 150°C. Nếu chế phẩm có thể hóa rắn được theo sáng chế được sử dụng trong quá trình sản xuất môđun cảm biến hình ảnh bao gồm các linh kiện bị hỏng trong các điều kiện nhiệt độ cao, tốt hơn là hóa rắn nhiệt chế phẩm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C trong từ 30 đến 120 phút, hoặc hóa rắn nhiệt chế phẩm ở nhiệt độ từ 120 đến 200°C trong từ 1 đến 300 giây.

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế hóa rắn trong một khoảng thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g thấp. Tốt hơn là, sản phẩm hóa rắn của chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có T_g thấp hơn hoặc bằng 65°C, tốt hơn nữa thấp hơn hoặc bằng 60°C, còn tốt hơn nữa thấp hơn hoặc bằng 50°C. Ngoài ra, từ góc độ kết dính, T_g của sản phẩm hóa rắn tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 30°C, và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 32°C. Theo sáng chế, T_g có thể được xác định bằng phương pháp kéo căng bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cơ động lực (dynamic mechanical analyzer, DMA) trong khoảng -20°C đến 110°C, ở tần số nằm trong khoảng từ 1Hz đến 10Hz, và bằng cách sử dụng tốc độ tăng nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1°C đến 10°C/phút và biên độ biến dạng bằng 5µm. Tốt hơn là,

tần số bằng 10Hz và tốt hơn là tốc độ tăng nhiệt độ bằng 3°C/phút. T_g có thể được xác định từ nhiệt độ ở điểm cực đại của tang số tổn hao ($\tan \delta$) như được xác định từ môđun tổn hao (E'')/môđun tích trữ (E').

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể được sử dụng, ví dụ, làm chất kết dính, chất gắn hoặc chất chắn kín để cố định, liên kết hoặc bảo vệ thiết bị bán dẫn chứa các linh kiện điện tử khác nhau và các phần tạo nên linh kiện điện tử, hoặc vật liệu thô của chúng.

Sáng chế còn đề xuất chất gắn chứa chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế. Chất gắn theo sáng chế thích hợp để sử dụng làm, ví dụ, chất đệm để bảo vệ hoặc cố định môđun, linh kiện điện tử, và chi tiết tương tự.

Sáng chế còn đề xuất sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy hoặc chất gắn theo sáng chế.

Sáng chế còn đề xuất linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả bằng các ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó. Trong các ví dụ sau đây, các phần và các tỷ lệ phần trăm, trừ khi được quy định theo cách khác, là các phần theo khối lượng và các tỷ lệ phần trăm theo khối lượng.

Các ví dụ từ 1 đến 13 và các ví dụ so sánh 1 đến 5

Các chế phẩm nhựa epoxy được điều chế bằng cách trộn mỗi thành phần trong số các thành phần với các lượng theo các cách lập công thức được thể hiện trong các bảng từ 1 đến 2 bằng cách sử dụng máy cán ba trục. Trong các bảng từ 1 đến 2, lượng mỗi thành phần được biểu thị ở dạng các phần theo

khối lượng (đơn vị: g).

* Chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (A) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(A-1): 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril (tên thương mại: TS-G, được sản xuất bởi Shikoku Chemicals Corporation, đương lượng thiol: 100)

(A-2): pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) (tên thương mại: PEMP, được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd., đương lượng thiol: 122)

(A-3): trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat) (tên thương mại: TMMP, được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd., đương lượng thiol: 133)

* Nhựa epoxy (thành phần (B))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (B) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(B-1): nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F (tên thương mại: YDF-8170, được sản xuất bởi Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, đương lượng epoxy: 159)

(B-2): hỗn hợp nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F/nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A (tên thương mại: EXA-835LV, được sản xuất bởi DIC Corporation, đương lượng epoxy: 165)

(B-3): 1,4-xyclohexandimetanol diglycidyl ete (tên thương mại: CDMDG, được sản xuất bởi Showa Denko K.K., đương lượng epoxy: 133)

(B-4): 1,3-bis(3-glyxidoxypropyl)-1,1,3,3-tetrametyldisiloxan (tên thương mại: TSL9906, được sản xuất bởi Momentive Performance Materials Japan LLC, đương lượng epoxy: 181)

* Chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (C) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(C-1): p-tert-butylphenylglycidyl ete (tên thương mại: ED509S, được sản xuất bởi ADEKA Corporation, đương lượng epoxy: 205)

(C-2): phenylglycidyl ete (tên thương mại: Denacol EX141, được sản xuất bởi Nagase ChemteX Corporation, đương lượng epoxy: 151)

(C-3): 2-ethylhexylglycidyl ete (tên thương mại: Denacol EX121, được sản xuất bởi Nagase ChemteX Corporation, đương lượng epoxy: 187)

* Chất xúc tác hóa rắn (thành phần (D))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (D) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(D-1): chất xúc tác hóa rắn ẩn trên cơ sở sản phẩm cộng amin-epoxy 1 (tên thương mại: Fujicure FXR1121, được sản xuất bởi T & K TOKA Co., Ltd.)

(D-2): chất xúc tác hóa rắn ẩn trên cơ sở sản phẩm cộng amin-epoxy 2 (tên thương mại: Novacure HXA9322HP, được sản xuất bởi Asahi Kasei Corp.)

Chất xúc tác hóa rắn ẩn (D-2) ở trên được cung cấp ở dạng chất lỏng phân tán (chất xúc tác hóa rắn ẩn/hỗn hợp gồm nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A và nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F = 33/67 (tỷ lệ khối lượng)) trong đó

chất xúc tác hóa rắn ản ở dạng hạt được phân tán trong nhựa epoxy (hỗn hợp gồm nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A và nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F (đương lượng epoxy: 170)). Hàng (D-2) trong các bảng từ 1 đến 2 cho biết các phần theo khối lượng đối với thể phân tán chứa chất xúc tác hóa rắn ản. Các nhựa epoxy tạo nên thể phân tán này được xử lý như là phân hình thành của thành phần (B). Vì thế, trong các bảng từ 1 đến 2, (B) trong “Số lượng của các nhóm chức trong (B),” “(B)/(A) (tỷ số theo lượng đương lượng nhóm chức),” “{(B) + (C)}/(A) (tỷ số theo lượng đương lượng nhóm chức),” và “(C)/{(B) + (C)} (tỷ số theo mol)” bao gồm các lượng của các nhựa epoxy trong (D-2).

- Các thành phần khác (silic oxit)

* Chất độn silic oxit (thành phần (E))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (E) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(E-1): chất độn silic oxit 1 (tên thương mại: SE2300, kích thước hạt trung bình: 0,6 μ m, được sản xuất bởi Admatechs)

(E-2): chất độn silic oxit 2 (tên thương mại: SO-E5, kích thước hạt trung bình: 2,0 μ m, được sản xuất bởi Admatechs)

(E'-1): chất độn silic oxit 1' (tên thương mại: FB-7SDX, kích thước hạt trung bình: 5,5 μ m, được sản xuất bởi Denka Company Limited)

Trong các ví dụ và các ví dụ so sánh, các tính chất của các chế phẩm nhựa epoxy và các sản phẩm hóa rắn được đo theo các cách sau đây.

Độ nhớt của các chế phẩm có thể hóa rắn được

Độ nhớt (đơn vị: mPa·s) của mỗi chế phẩm nhựa epoxy được đo trong 1 giờ từ khi điều chế nó bằng cách sử dụng nhớt kế loại E được sản xuất bởi

Toki Sangyo Co., Ltd. (số kiểu: TVE-22H, tên rôto: $1^{\circ} 34' \times R24$) (được đặt ở phạm vi đo thích hợp (H, R hoặc U)) ở nhiệt độ 30°C và tốc độ quay của rôto bằng 1rpm, và số liệu đưa ra ở thời điểm một phút sau khi bắt đầu đo được sử dụng. Các kết quả được thể hiện trong các bảng từ 1 đến 2. Cần lưu ý rằng các độ nhớt nhỏ hơn $640\text{mPa}\cdot\text{s}$ nằm ngoài khoảng có thể đo được khi tốc độ vòng quay rôto được đặt đến 1rpm, và, vì thế, được thể hiện là “ < 640 ” trong các bảng từ 1 đến 2, nghĩa là chúng ít nhất nhỏ hơn $640\text{mPa}\cdot\text{s}$. Độ nhớt cần thấp hơn hoặc bằng $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$.

Sản xuất các sản phẩm hóa rắn

Các chế phẩm nhựa của các ví dụ từ 1 đến 13 và các ví dụ so sánh 1 đến 5, mỗi chế phẩm được gia nhiệt ở 80°C trong 120 phút để thu được sản phẩm hóa rắn.

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của các sản phẩm hóa rắn

Các phép đo được thực hiện theo các tiêu chuẩn công nghiệp Nhật bản (JIS) C 6481. Cụ thể là, trước tiên, tấm Teflon® được dán vào bề mặt của tấm thủy tinh có chiều dày 3mm, và các miếng đệm (các chồng băng dính cách nhiệt) được bố trí ở hai chỗ trên tấm Teflon® sao cho sản phẩm hóa rắn sẽ có chiều dày màng $400 \pm 150\mu\text{m}$. Tiếp theo, chế phẩm nhựa được cho vào giữa các miếng đệm, và được kẹp vào giữa bằng cách đặt lên trên một tấm thủy tinh khác có tấm Teflon® được dán vào bề mặt, theo cách mà không có bong bóng khí bị giữ lại, và được hóa rắn ở 80°C trong 120 phút để thu được sản phẩm hóa rắn. Cuối cùng, sản phẩm hóa rắn được bóc ra khỏi các tấm thủy tinh có các tấm Teflon® đã được dán này, và sau đó cắt thành các kích thước được xác định trước ($10\text{mm} \times 40\text{mm}$) bằng dao đa dụng để thu được các mẫu thử. Các cạnh được tạo ra bởi việc cắt được làm nhẵn bằng giấy nhám. T_g ban đầu của

sản phẩm hóa rắn được đo bằng phương pháp kéo căng bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cơ động lực (DMA) (được sản xuất bởi Seiko Instruments Inc.) trong khoảng -20°C đến 110°C , ở tần số 10Hz, và bằng cách sử dụng tốc độ tăng nhiệt độ $3^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và biên độ biến dạng bằng $5\mu\text{m}$. T_g được xác định từ nhiệt độ ở điểm cực đại của $\tan \delta$ như được xác định từ E''/E' .

Độ bền cắt của các sản phẩm hóa rắn

Chế phẩm nhựa được đưa lên tấm thép không gỉ (SUS) bằng cách in giấy nến sao cho chế phẩm nhựa có kích thước ϕ 2mm và chiều dày $1,25\mu\text{m}$, và mảnh nhôm oxit $3,2\text{mm} \times 1,6\text{mm}$ có chiều dày $0,45\text{mm}$ được đặt lên chế phẩm nhựa đã được đưa lên này, và chế phẩm nhựa được hóa rắn trong điều kiện tải non được đặt vào để thu được mẫu thử. Các điều kiện hóa rắn được sử dụng là 80°C và 120 phút trong máy sấy không khí nóng. Mảnh nhôm oxit trên tấm thép không gỉ được đẩy từ bên cạnh, ở 23°C , bằng máy thử liên kết (Series 4000, được sản xuất bởi Dage Ltd.), và ứng suất (N) ở thời điểm mảnh nhôm oxit bị bóc ra được đo. Phép đo này được thực hiện đối với bảy mẫu thử, và giá trị trung bình của các ứng suất thu được được tính. Giá trị trung bình này được thể hiện trong các bảng 1 và 2 dưới dạng độ bền cắt (đơn vị: N/mảnh) của sản phẩm hóa rắn. Độ bền cắt tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 50N/mảnh, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 80N/mảnh.

Sự có mặt của các hạt thô trong các chế phẩm có thể hóa rắn được

Các kích thước hạt của các hạt tương đối lớn (các hạt thô) được phát hiện trong các chế phẩm có thể hóa rắn được đo bằng cách sử dụng dụng cụ đo độ nghiền (kiểu: thiết bị đo kích thước hạt số 527 (loại nhỏ), chiều sâu rãnh: 0 đến $50\mu\text{m}$, được sản xuất bởi Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd.). Các kết quả được thể hiện trong các bảng 1 và 2. Các chế phẩm có thể hóa rắn được

trong đó các hạt thô có kích thước hạt lớn hơn hoặc bằng 15 μm được phát hiện được chỉ ra là $\times$.

Bảng 1

		Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ 10
Thành phần (A)	(A-1)	36,1	36,1	36,1		38,8	37,0		25,1		41,1
	(A-2)				39,0			39,0	10,8	39,0	
	(A-3)										
Thành phần (B)	(B-1)				21,7			21,7	7,8	21,7	
	(B-2)										
	(B-3)	24,2	24,2	24,2	2,4	26,6	25,0	2,4	9,1	2,4	21,4
	(B-4)								9,1		
Thành phần (C)	(C-1)	24,7	24,7	24,7	21,9			21,9	23,2	21,9	22,5
	(C-2)					19,5					
	(C-3)						23,1				
Thành phần (D)	(D-1)										
	(D-2)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Thành phần (E)	(E-1)	11,1	25,0	42,9	42,9	42,9	42,9		42,9		42,9
	(E-2)							122,2		42,9	
	(E'-1)										
Tổng (khối lượng)		111,1	125,0	142,9	142,9	142,9	142,9	222,2	142,9	142,9	142,9
Tỷ lệ của thành phần (E) (% khối lượng)		10	20	30	30	30	30	55	30	30	30
Số lượng của các nhóm chức trong (B)		0,24	0,24	0,24	0,21	0,26	0,25	0,21	0,23	0,21	0,22
Số lượng của các nhóm chức trong (A)		0,36	0,36	0,36	0,32	0,39	0,37	0,32	0,34	0,32	0,41
Số lượng của các nhóm chức trong (C)		0,12	0,12	0,12	0,11	0,13	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11
(B)/(A) (tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức)		0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,53
(C)/(A) (tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức)		0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,27
{(B)+(C)}/(A) (tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8
(C)/{(B)+(C)} (tỷ lệ theo mol)		0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Độ nhớt (mPa•s)		<640	758	983	<640	1687	904	1490	<640	<640	1660
Các hạt thô (μm)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh ($^{\circ}\text{C}$)		61,9	62,1	63,1	40,6	53,1	33,6	43,0	48,1	41,1	58,7
Độ bền cắt		216,9	211,8	201,9	135,1	215,0	94,0	145,6	142,4	113,0	181,7

Bảng 2

		Ví dụ 11	Ví dụ 12	Ví dụ 13	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5
Thành phần (A)	(A-1)	37,7	34,7		36,1	47,8	29,2	38,5	33,6
	(A-2)								
	(A-3)			41,2					
Thành phần (B)	(B-1)								
	(B-2)			31,1					
	(B-3)	33,3	16,2		24,2	17,6	18,2	37,8	10,1
	(B-4)								
Thành phần (C)	(C-1)	13,9	34,1	12,7	24,7	19,6	37,7	8,7	41,3
	(C-2)								
	(C-3)								
Thành phần (D)	(D-1)								
	(D-2)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Thành phần (E)	(E-1)	42,9	42,9	25,4		42,9	42,9	42,9	42,9
	(E-2)								
	(E' -1)				42,9				
Tổng (khối lượng)		142,9	142,9	125,4	142,9	142,9	142,9	142,9	142,9
Tỷ lệ của thành phần (E) (% khối lượng)		30	30	20	30	30	30	30	30
Số lượng của các nhóm chức trong (B)		0,31	0,18	0,25	0,24	0,19	0,20	0,34	0,13
Số lượng của các nhóm chức trong (A)		0,38	0,35	0,31	0,36	0,48	0,29	0,39	0,34
Số lượng của các nhóm chức trong (C)		0,07	0,17	0,06	0,12	0,10	0,18	0,04	0,20
(B)/(A) (tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức)		0,82	0,52	0,80	0,67	0,40	0,67	0,89	0,40
(C)/(A) (tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức)		0,18	0,48	0,20	0,33	0,20	0,63	0,11	0,60
{(B)+(C)}/(A) (tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức)		1,0	1,0	1,0	1,0	0,6	1,3	1,0	1,0
(C)/{(B)+(C)} (tỷ lệ theo mol)		0,31	0,65	0,33	0,50	0,50	0,65	0,20	0,75
Độ nhớt (mPa.s)		1214	769	<640	881	4180	<640	2260	742
Các hạt thô (μm)		5	5	5	x (20)	5	5	5	5
Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (°C)		64,0	58,3	36,8	61,3	55,0	※	65,0	
Độ bền cắt		177,5	199,5	113,9	233,4	205,1	156,3	174,2	149,3

Trong các bảng từ 1 đến 2, các tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức $((B) + (C))/(A)$, $(B)/(A)$, và $(C)/(A)$ là các giá trị được tính từ các khối lượng của các thành phần (A), (B) và (C) và các đương lượng thiol (hoặc các đương lượng epoxy) tương ứng. Các tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức chính xác hơn so với khi các tỷ lệ theo lượng đương lượng nhóm chức được xác định từ các lượng đương lượng nhóm chức thiol (hoặc các lượng đương lượng nhóm chức epoxy) của các thành phần (A), (B) và (C) được thể hiện đã làm tròn trong các bảng này.

Như rõ ràng từ các bảng 1 đến 2, các chế phẩm có thể hóa rắn được của các ví dụ từ 1 đến 13 có độ nhớt thấp thấp hơn hoặc bằng 2000mPa.s, làm cho chúng thích hợp để sử dụng dưới dạng, ví dụ, chất kết dính để áp dụng ở

các vùng nhỏ bằng cách sử dụng thiết bị phân phối phun tia, và hơn nữa, tạo ra sản phẩm hóa rắn có độ bền cắt cao.

Ngược lại, chế phẩm có thể hóa rắn được của ví dụ so sánh 1, chứa chất độn silic oxit có kích thước hạt trung bình lớn hơn hoặc bằng $5,0\mu\text{m}$, mặc dù có độ nhớt thấp và tạo ra sản phẩm hóa rắn có độ bền cắt đủ, có các hạt thô và không thích hợp để áp dụng với thiết bị phân phối phun tia.

Chế phẩm có thể hóa rắn được của ví dụ so sánh 2, trong đó tỷ số của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) nhỏ hơn 0,70, có độ nhớt cao, và sản phẩm hóa rắn mà nó tạo ra, mặc dù thể hiện độ bền cắt vượt trội hơn, thể hiện tính nhiệt dẻo và, vì thế, được cho là khó sử dụng ở nhiệt độ cao hơn hoặc bằng 70°C .

Chế phẩm có thể hóa rắn được của ví dụ so sánh 3, trong đó tỷ số của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) lớn hơn 1,10, tạo ra sản phẩm hóa rắn dễ vỡ và không thể tạo ra mẫu thử để đo T_g . Vì lý do này, không có phép đo nào về độ bền cắt của nó được thực hiện.

Chế phẩm có thể hóa rắn được của ví dụ so sánh 4, trong đó lượng theo mol của thành phần (C) so với tổng số của lượng theo mol của thành phần (B) và lượng theo mol của thành phần (C) nhỏ hơn 25%, có độ nhớt cao và không thích hợp để áp dụng với thiết bị phân phối phun tia.

Ví dụ so sánh 5, trong đó lượng theo mol của thành phần (C) so với tổng số của lượng theo mol của thành phần (B) và lượng theo mol của thành phần (C) lớn hơn 70%, tạo ra sản phẩm hóa rắn dễ vỡ, và không thể điều chế mẫu thử để đo T_g . Vì lý do này, không có phép đo nào về độ bền cắt của nó

được thực hiện.

Như đã thấy ở trên, sẽ khó áp dụng các ví dụ so sánh 1 đến 5 để sử dụng làm chất kết dính hoặc chất tương tự để áp dụng cho các vùng nhỏ bằng thiết bị phân phối phun tia.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn. Sản phẩm hóa rắn có T_g thấp và có độ mềm dẻo và độ linh hoạt vừa phải. Điều này cho phép sản phẩm hóa rắn thích ứng với các biến dạng do sự giãn nở nhiệt của các linh kiện trong bộ phận được tạo ra bằng cách ghép nối nhiều linh kiện được làm từ các vật liệu khác nhau với nhau. Hơn nữa, sản phẩm hóa rắn này có độ bền cắt vượt trội. Hơn nữa, chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có độ nhớt thấp mặc dù bổ sung chất độn silic oxit để cải thiện độ bền cắt, và thích hợp để sử dụng cho các vùng nhỏ với thiết bị phân phối phun tia hoặc thiết bị tương tự. Vì thế, chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế đặc biệt có ích dưới dạng chất kết dính, chất gắn, chất chắn kín, hoặc chất tương tự dành cho thiết bị bán dẫn hoặc linh kiện điện tử được lắp ráp bằng cách ghép nối nhiều linh kiện được làm từ các vật liệu khác nhau.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa epoxy chứa các thành phần từ (A) đến (E) dưới đây:

(A) ít nhất một chất hóa rắn trên cơ sở thiol chứa hợp chất thiol đa chức có ba hoặc nhiều nhóm thiol;

(B) ít nhất một nhựa epoxy đa chức;

(C) ít nhất một chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang chứa nhựa epoxy đơn chức, trong đó chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang không phải là chất kết hợp silan;

(D) chất xúc tác hóa rắn; và

(E) chất độn silic oxit có kích thước hạt trung bình lớn hơn hoặc bằng $0,1\mu\text{m}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $5,0\mu\text{m}$;

trong đó tỷ số ($[\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}]/[\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}]$) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10; và

trong đó lượng theo mol của thành phần (C) so với tổng số của lượng theo mol của thành phần (B) và lượng theo mol của thành phần (C) nằm trong khoảng từ 25 đến 70%;

chế phẩm nhựa epoxy có độ nhớt ở 30°C cao hơn hoặc bằng $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ và thấp hơn hoặc bằng $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$.

2. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 1, trong đó lượng thành phần (E) nằm trong khoảng từ 15 đến 50% khối lượng so với toàn bộ trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy.

3. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần (C) bao gồm nhựa epoxy đơn chức thơm.
4. Chất gắn chứa chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.
5. Sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 hoặc chất gắn theo điểm 4.
6. Linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn theo điểm 5.